

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
5 juin 2003 (05.06.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2003/047021 A3

(51) Classification internationale des brevets⁷ :

H01M 10/40

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : MARTINET, Sébastien [FR/FR]; 55bis, rue de Stalingrad, F-38000 Grenoble (FR). LE CRAS, Frédéric [FR/FR]; Combe Bougey, F-38470 Notre Dame de L'Osier (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2002/004066

(22) Date de dépôt international :

27 novembre 2002 (27.11.2002)

(74) Mandataire : GUERRE, Fabien; c/o Brevatome, 3, rue du Docteur Lancereaux, F-75008 Paris (FR).

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

01/15377

28 novembre 2001 (28.11.2001) FR

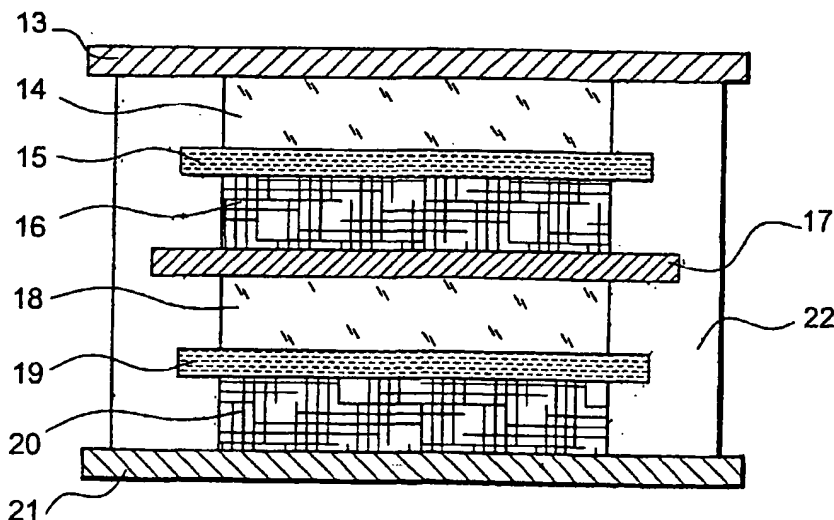
(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE [FR/FR]; 31/33, rue de la Fédération, F-75752 Paris 15ème (FR).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: LITHIUM ELECTROCHEMICAL GENERATOR COMPRISING AT LEAST A BIPOLAR ELECTRODE WITH CONDUCTIVE ALUMINIUM OR ALUMINIUM ALLOY SUBSTRATES

(54) Titre : GENERATEUR ELECTROCHIMIQUE AU LITHIUM COMPRENANT AU MOINS UNE ELECTRODE BIPOLAIRE AVEC SUBSTRATS CONDUCTEURS EN ALUMINIUM OU ALLIAGE D'ALUMINIUM



(57) Abstract: The invention concerns a lithium electrochemical generator comprising two peripheral electrodes, one positive and the other negative, including each an electrical conductive substrate (13, 21) and an active layer (14, 20) containing an active material, at least a bipolar electrode including a positive active layer (18) on a first electrical conductive substrate and a negative active layer (16) on a second electrical conductive substrate, said substrates being attached and two separators (15, 19) enclosing each bipolar electrode, wherein the electrical conductive substrates of each bipolar electrode are made of identical or different materials selected among aluminium and its alloys and the negative active material of the bipolar electrode inhibits formation of aluminium alloy with the electrical conductive substrates in operating conditions of the storage cell.

[Suite sur la page suivante]



(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

(88) Date de publication du rapport de recherche internationale:

30 septembre 2004

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(57) **Abrége :** La présente invention a pour objet un générateur électrochimique au lithium comprenant deux électrodes périphériques, l'une positive et l'autre négative, comprenant chacune un substrat conducteur électrique (13, 21) et une couche active (14, 20) incluant un matériau actif, au moins une électrode bipolaire comportant une couche active positive (18) sur un premier substrat conducteur électrique et une couche active négative (16) sur un deuxième substrat conducteur électrique, lesdits substrats étant accolés et deux séparateurs (15, 19) encadrant chaque électrode bipolaire, dans lequel les substrats conducteurs électriques de chaque électrode bipolaire sont constitués de matériaux identiques ou différents choisis parmi l'aluminium et ses alliages et que le matériau actif négatif de l'électrode bipolaire permet de ne pas d'obtenir d'alliage d'aluminium avec les substrats conducteurs électriques, dans les conditions de fonctionnement de l'accumulateur.

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 H01M10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>WO 96/12314 A (YARDNEY TECH PROD) 25 April 1996 (1996-04-25) cited in the application page 3, line 24 - page 4, line 14 page 6, line 13 - line 25 page 6, line 33 - line 10 page 7, line 23 - line 28 claims 1-3,8,9,13 figure 1</p> <p style="text-align: center;">----- -/--</p>	1,7,10

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

*** Special categories of cited documents :**

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 August 2004

Date of mailing of the international search report

24/08/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Métais, S

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	MARSH R A ET AL: "Bipolar lithium-ion battery development" JOURNAL OF POWER SOURCES, ELSEVIER SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, vol. 65, no. 1, 1 March 1997 (1997-03-01), pages 133-141, XP004059641 ISSN: 0378-7753 page 134, left-hand column, line 10 - line 22 page 134, left-hand column, line 37 - right-hand column, line 3 page 134, right-hand column, line 18 - line 21 figure 3	1,5,7,10
A	----- US 5 254 415 A (WILLIAMS MARK T ET AL) 19 October 1993 (1993-10-19) column 6, line 21 - line 27 column 7, line 42 - line 49 column 9, line 17 - line 22 claims 1,19 figures 3,4 -----	1-20

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9612314	A	25-04-1996	US 5595839 A	21-01-1997
			AU 3824695 A	06-05-1996
			CA 2202508 A1	25-04-1996
			DE 69520221 D1	05-04-2001
			DE 69520221 T2	12-07-2001
			EP 0787365 A1	06-08-1997
			JP 10512707 T	02-12-1998
			WO 9612314 A1	25-04-1996
<hr/>				
US 5254415	A	19-10-1993	NONE	
<hr/>				

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 H01M10/40

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 H01M

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>WO 96/12314 A (YARDNEY TECH PROD) 25 avril 1996 (1996-04-25) cité dans la demande page 3, ligne 24 - page 4, ligne 14 page 6, ligne 13 - ligne 25 page 6, ligne 33 - ligne 10 page 7, ligne 23 - ligne 28 revendications 1-3,8,9,13 figure 1</p> <p style="text-align: center;">----- -/--</p>	1,7,10

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

A document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

E document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

L document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

O document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

P document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur: publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

13 août 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

24/08/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Métais, S

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>MARSH R A ET AL: "Bipolar lithium-ion battery development" JOURNAL OF POWER SOURCES, ELSEVIER SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, vol. 65, no. 1, 1 mars 1997 (1997-03-01), pages 133-141, XP004059641 ISSN: 0378-7753 page 134, colonne de gauche, ligne 10 - ligne 22 page 134, colonne de gauche, ligne 37 - colonne de droite, ligne 3 page 134, colonne de droite, ligne 18 - ligne 21 figure 3</p>	1,5,7,10
A	<p>-----</p> <p>US 5 254 415 A (WILLIAMS MARK T ET AL) 19 octobre 1993 (1993-10-19) colonne 6, ligne 21 - ligne 27 colonne 7, ligne 42 - ligne 49 colonne 9, ligne 17 - ligne 22 revendications 1,19 figures 3,4</p> <p>-----</p>	1-20

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9612314	A	25-04-1996	US 5595839 A	21-01-1997
			AU 3824695 A	06-05-1996
			CA 2202508 A1	25-04-1996
			DE 69520221 D1	05-04-2001
			DE 69520221 T2	12-07-2001
			EP 0787365 A1	06-08-1997
			JP 10512707 T	02-12-1998
			WO 9612314 A1	25-04-1996
US 5254415	A	19-10-1993	AUCUN	

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
5 juin 2003 (05.06.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 03/047021 A2

(51) Classification internationale des brevets⁷ :

H01M 10/40

31/33, rue de la Fédération, F-75752 Paris 15ème (FR).
MARTINET, Sébastien [FR/FR]; 55bis, rue de Stalingrad, F-38000 Grenoble (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR02/04066

(72) Inventeur; et

(22) Date de dépôt international :

27 novembre 2002 (27.11.2002)

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : **LE CRAS, Frédéric** [FR/FR]; Combe Bougey, F-38470 Notre Dame de L'Osier (FR).

(25) Langue de dépôt :

français

(74) Mandataire : **GUERRE, Fabien**; c/o Brevatome, 3, rue du Docteur Lancereaux, F-75008 Paris (FR).

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

01/15377 28 novembre 2001 (28.11.2001) FR

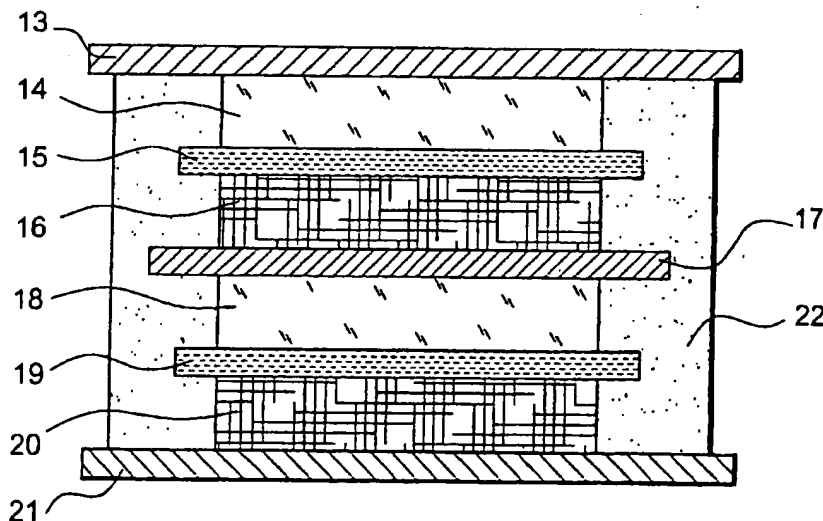
(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,

(71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) : **COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE** [FR/FR];

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: LITHIUM ELECTROCHEMICAL GENERATOR COMPRISING AT LEAST A BIPOLAR ELECTRODE WITH CONDUCTIVE ALUMINIUM OR ALUMINIUM ALLOY SUBSTRATES

(54) Titre : GENERATEUR ELECTROCHIMIQUE AU LITHIUM COMPRENANT AU MOINS UNE ELECTRODE BIPOLAIRE AVEC SUBSTRATS CONDUCTEURS EN ALUMINIUM OU ALLIAGE D'ALUMINIUM



(57) Abstract: The invention concerns a lithium electrochemical generator comprising two peripheral electrodes, one positive and the other negative, including each an electrical conductive substrate (13, 21) and an active layer (14, 20) containing an active material, at least a bipolar electrode including a positive active layer (18) on a first electrical conductive substrate and a negative active layer (16) on a second electrical conductive substrate, said substrates being attached and two separators (15, 19) enclosing each bipolar electrode, wherein the electrical conductive substrates of each bipolar electrode are made of identical or different materials selected among aluminium and its alloys and the negative active material of the bipolar electrode inhibits formation of aluminium alloy with the electrical conductive substrates in operating conditions of the storage cell.

[Suite sur la page suivante]

WO 03/047021 A2



SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport

✓
En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(57) Abrégé : La présente invention a pour objet un générateur électrochimique au lithium comprenant deux électrodes périphériques, l'une positive et l'autre négative, comprenant chacune un substrat conducteur électrique (13, 21) et une couche active (14, 20) incluant un matériau actif, au moins une électrode bipolaire comportant une couche active positive (18) sur un premier substrat conducteur électrique et une couche active négative (16) sur un deuxième substrat conducteur électrique, lesdits substrats étant accolés et deux séparateurs (15, 19) encadrant chaque électrode bipolaire, dans lequel les substrats conducteurs électriques de chaque électrode bipolaire sont constitués de matériaux identiques ou différents choisis parmi l'aluminium et ses alliages et que le matériau actif négatif de l'électrode bipolaire permet de ne pas d'obtenir d'alliage d'aluminium avec les substrats conducteurs électriques, dans les conditions de fonctionnement de l'accumulateur.

GENERATEUR ELECTROCHIMIQUE AU LITHIUM COMPRENANT AU
MOINS UNE ELECTRODE BIPOLAIRE AVEC SUBSTRATS
CONDUCTEURS EN ALUMINIUM OU ALLIAGE D'ALUMINIUM
DESCRIPTION

5 DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention a trait à un générateur électrochimique au lithium, comportant au moins une électrode bipolaire.

Le domaine général de l'invention peut être
10 défini comme celui des générateurs électrochimiques au lithium.

Ces générateurs électrochimiques fonctionnent sur le principe d'insertion ou de désinsertion (ou intercalation-désintercalation) de
15 lithium sur au moins une électrode.

En effet, la réaction électrochimique à l'origine de la production de courant met en jeu le transfert de cations lithium, par l'intermédiaire d'un électrolyte conducteur d'ions lithium, lesdits cations
20 provenant d'une électrode négative venant soit s'intercaler dans le réseau accepteur de l'électrode positive, soit réalimenter l'électrolyte en ions lithium.

Les générateurs électrochimiques au lithium
25 ont rapidement fait l'objet de nombreux développements du fait de leurs bons résultats obtenus en matière de tension, de densités d'énergie massique et volumique, par rapport aux accumulateurs au plomb ou encore les accumulateurs du type Nickel-Cadmium (Ni-Cd) ou Nickel-
30 Hydrure métallique (Ni-MH).

De part ces caractéristiques très attractives, ces générateurs électrochimiques trouvent leur application dans de nombreux domaines, notamment dans l'alimentation des systèmes embarqués de faible épaisseur, comme les cartes de crédit, les étiquettes intelligentes, dans l'alimentation des téléphones mobiles ou encore dans l'alimentation des véhicules électriques.

ETAT DE LA TECHNIQUE.

Les premiers accumulateurs au lithium comportaient du métal lithium au niveau de leurs électrodes négatives, ce qui fournissait une tension élevée et d'excellentes densités d'énergie massique et volumique. Toutefois, les recherches ont révélé que les recharges répétées de ce type d'accumulateur s'accompagnaient inéluctablement de la formation de dendrites de lithium venant, le plus souvent, détériorer le séparateur incluant l'électrolyte.

Afin de contourner les problèmes d'instabilité, de sécurité et de durée de vie inhérents à la présence de lithium métal dans les accumulateurs au lithium, les recherches ont été réorientées vers un accumulateur au lithium non métallique où le lithium s'insère dans l'électrode négative.

Pour ce type d'accumulateurs, on distingue, selon la constitution de l'électrolyte, l'accumulateur lithium-ion à électrolyte liquide et l'accumulateur lithium-ion à électrolyte solide ou gélifié du type polymère.

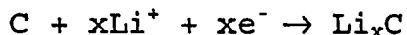
Selon ces deux variantes, l'électrode négative est généralement à base de matériau carboné,

tel que du graphite, du carbone graphitisable ou non et est supportée par un feuillard de cuivre, par exemple, de 15 à 18 μm d'épaisseur.

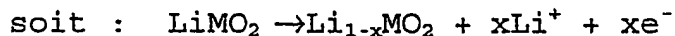
L'électrode positive est généralement à
5 base d'oxyde de métal de transition lithié de type LiMO_2 , où M désigne le Co, Ni, Mn et autres métaux de transition et est supportée généralement par un feuillard d'aluminium, typiquement, de l'ordre de 20 μm d'épaisseur. Elle peut être aussi une électrode à base
10 de carbone activé à haute surface spécifique.

En processus de charge, les réactions électrochimiques sont :

- sur l'électrode négative :



15 - sur l'électrode positive :



les ions lithium circulant à travers un séparateur comportant l'électrolyte ;

soit : $\text{X}^- \rightarrow \text{X} + \text{e}^-$ si l'électrolyte contient
20 un sel de type Li^+X^- et où X sera alors adsorbé sur le carbone, dans le cas d'une électrode positive en carbone activé.

En processus de décharge, ce sont les réactions inverses qui se produisent.

25 Concernant la technologie impliquant un électrolyte liquide, le séparateur est constitué, généralement d'un film microporeux en polyéthylène ou en polypropylène ou une association des deux, ledit film étant imprégné de l'électrolyte.

30 L'ensemble électrodes/séparateur est, quant à lui, imprégné par un électrolyte, constitué d'un

solvant, généralement de la famille des carbonates, et d'un sel de lithium.

Dans la technologie impliquant un électrolyte solide, le séparateur est constitué, au moins en partie d'un électrolyte polymère gélifié ou sec.

Les accumulateurs au lithium, tels que précédemment décrits, sont donc constitués d'une électrode négative fonctionnant à très bas potentiel, par exemple 0.V pour les électrodes en lithium métal ou 100 mV pour les électrodes carbonées, ce qui peut engendrer, de ce fait, des risques de formation de dendrites de lithium notamment lors des charges rapides.

On note, que les potentiels sont donnés par rapport au couple de référence Li^+/Li .

Ce phénomène contribue notamment à limiter les performances en puissance des accumulateurs au lithium ainsi que leur durée de vie et pose, par ailleurs, des problèmes de sécurité du fait des risques de courts-circuits internes. De plus, le fait d'utiliser des matériaux actifs négatifs à très bas potentiel contraint à utiliser un matériau collecteur de courant à base de cuivre, qui présente une densité importante de l'ordre, par exemple, de $8,96 \text{ g/cm}^3$, ce qui contribue à limiter l'énergie massique de ce type d'accumulateurs. De plus, le cuivre est un matériau onéreux.

Afin de remédier aux faibles performances en puissance de ce type de réalisation, S.Hossain dans

le brevet américain US 5,595,839 [1] propose une architecture de pile, représentée sur la figure 1, constituée d'un empilement de cellules électrochimiques, la jonction entre cellules adjacentes étant assurée par une structure bipolaire unitaire comprenant respectivement une électrode positive 8 et une électrode négative 4, lesdites électrodes étant disposées de part et d'autre de deux substrats accolés formant un ensemble 5, le substrat du côté électrode négative constituée d'un matériau carboné étant un substrat en cuivre 6 et le substrat du côté électrode positive, constituée de LiMO_2 étant un substrat en aluminium 7. Dans le cas d'un empilement de deux cellules, tel que représenté sur la figure 1, la borne positive de l'accumulateur est constituée d'une électrode 2 à base de LiMO_2 sur feuillard d'aluminium 1 et la borne négative est constituée d'une électrode 10 à base de carbone sur feuillard de cuivre 11 (M ayant la même signification que celle donnée précédemment). Les bornes positives et négatives sont isolées électriquement de la structure bipolaire unitaire par des séparateurs microporeux 3,9 imprégnés d'électrolyte liquide. L'isolation entre les cellules séparées par la structure bipolaire est assurée au moyen d'un joint 12 à base de polytétrafluoroéthylène (PTFE).

Bien que cette architecture permette d'améliorer les performances des générateurs électrochimiques en puissance par diminution de la résistance interne du générateur, elle n'apporte aucune amélioration en terme d'énergie massique, vu que le

générateur électrochimique contient toujours du cuivre en tant que matériau collecteur de courant.

Par ailleurs, bien que les phénomènes de croissance dendritique et de dépôt de lithium soient atténués par l'utilisation d'une électrode bipolaire engendrant une diminution des résistances internes, et de ce fait un éloignement des potentiels de fonctionnement des électrodes négatives par rapport au potentiel de dépôt de lithium métallique, ces phénomènes restent toujours une limitation à la durée de vie et aux performances en puissance de l'accumulateur puisque l'électrode négative en carbone fonctionne toujours, malgré une légère amélioration, à un potentiel voisin du dépôt de lithium.

Il est également important de souligner que dans tous les modes de réalisation de l'art antérieur, les accumulateurs au lithium conçus pour les applications en puissance requièrent des systèmes de sécurité spécifiques tels que coupe-circuit, évent ou circuit électronique de protection afin de remplir les normes de sécurité. Ces systèmes de sécurité conduisent bien évidemment à une réduction des performances énergétiques massique et volumique de ces accumulateurs.

Les différents accumulateurs au lithium de l'art antérieur présentent donc tous une puissance et une durée de vie réduites, du fait de la formation de dendrites de lithium, lors notamment de la charge de ces accumulateurs. De plus, ils présentent tous une énergie massique limitée, du fait de l'utilisation d'un matériau collecteur de courant en cuivre du côté de

l'électrode négative. Enfin, les accumulateurs de l'art antérieur ne sont pas intrinsèquement sûrs et nécessitent l'apport de systèmes de sécurité externes.

EXPOSE DE L'INVENTION.

5 Le but de la présente invention est de proposer un générateur au lithium qui résolve les inconvénients de l'art antérieur, notamment les faibles performances en puissance, l'insuffisance d'énergie
10 massique, la durée de vie limitée et l'absence de sécurité intrinsèque desdits générateurs de l'art antérieur.

Pour ce faire, l'invention a pour objet un générateur électrochimique au lithium comprenant :

15 - une électrode périphérique positive comprenant un substrat conducteur électrique auquel adhère une couche active positive incluant un matériau actif positif ;

20 - une électrode périphérique négative comprenant un substrat conducteur électrique auquel adhère une couche active négative incluant un matériau actif négatif ;

25 - au moins une électrode bipolaire comprenant une couche active positive incluant un matériau actif positif adhérent à un premier substrat conducteur électrique et comprenant une couche active négative incluant un matériau actif négatif adhérent à un deuxième substrat conducteur électrique, lesdits premier et deuxième substrats étant accolés ;

30 - deux séparateurs conducteurs d'ions lithium et isolant électrique encadrant chaque électrode bipolaire,

ledit générateur étant caractérisé en ce que lesdits premier et deuxième substrats conducteurs électriques de la, au moins une, électrode bipolaire sont constitués de matériaux identiques ou différents
5 choisis dans le groupe constitué par l'aluminium et ses alliages et en ce que le matériau actif négatif de la couche active négative de la, au moins une, électrode bipolaire est un matériau non susceptible de former un alliage aluminium-lithium avec le matériau dudit
10 deuxième substrat conducteur électrique.

Selon l'invention, il est entendu que lesdits premier et second substrats sont non susceptibles de former un alliage avec le matériau actif avec lequel ils sont en contact.

15 Selon l'invention, on note également qu'une électrode est un ensemble comprenant au moins un substrat conducteur électrique et une couche active comportant le matériau actif déposée sur une face dudit substrat, ledit matériau étant adapté à la polarité de
20 l'électrode qui permet la réaction électrochimique.

De préférence, le premier substrat conducteur électriques et le deuxième substrat de la, au moins une, électrode bipolaire forment un seul substrat, c'est-à-dire un substrat monobloc. Selon ce
25 mode de réalisation particulier, lesdits substrats se présentent ainsi sous forme d'une pièce en un bloc et non sous forme d'un ensemble de deux pièces accolées l'une avec l'autre.

Quelque que soit la configuration desdits
30 premier et deuxième substrats, l'électrode bipolaire comporte ainsi une couche active positive et une couche

active négative disposées respectivement sur les faces opposées d'un substrat commun (ce substrat commun correspondant à l'ensemble résultant de l'accolement desdits premier et deuxième substrats ou au substrat monobloc susmentionné).

La présente invention présente donc l'avantage de proposer un générateur électrochimique au lithium, qui présente, du fait de l'utilisation exclusive d'aluminium ou alliage d'aluminium pour la constitution des substrats conducteurs électriques (c'est-à-dire du premier substrat et deuxième substrat selon l'invention) de chaque électrode bipolaire, une densité d'énergie massique bien supérieure aux systèmes de l'art antérieur, du fait notamment de la faible densité de l'aluminium ($2,699 \text{ g/cm}^3$).

Pour obtenir ce résultat, l'on choisit avantageusement un matériau actif négatif pour chaque électrode bipolaire compatible avec ledit deuxième substrat auquel il adhère, c'est-à-dire un matériau dont le potentiel d'intercalation du lithium dans ledit matériau est supérieur au potentiel de formation de l'alliage aluminium-lithium.

Avantageusement, le potentiel d'intercalation du lithium dans le matériau actif négatif de la, au moins une, électrode bipolaire est supérieur à 0,25 V.

On note que, selon l'invention, les potentiels sont donnés en référence au potentiel du couple Li^+/Li .

Généralement, les électrodes périphériques peuvent être quelconques, puisqu'elles ont une fonction

particulière de collecteurs de courant. Elles peuvent donc être réalisées, comme cela est décrit dans l'art antérieur, puisqu'elles n'ont pas à assurer la fonction de bipolarité.

5 Mais il peut être intéressant, pour gagner encore en poids de réaliser les substrats conducteurs électriques des électrodes périphériques en aluminium ou alliage d'aluminium associés avec des matériaux actifs de constitutions identiques à celles utilisés
10 pour l'électrode bipolaire.

Aussi, le générateur électrochimique, selon l'invention, peut se caractériser, également, par le fait que le substrat conducteur électrique de l'une au
15 moins des électrodes périphériques est constitué d'un matériau choisi dans le groupe constitué l'aluminium et les alliages d'aluminium.

Le matériau actif négatif de chaque électrode bipolaire est de préférence $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

20 L'utilisation d'un tel matériau actif négatif présentant un potentiel de 1.55 V, qui est supérieur au potentiel de formation de l'alliage aluminium-lithium de l'ordre de 0,25 V, permet d'éviter d'une part la formation dudit alliage et d'autre part
25 la formation de dendrites de lithium lors des charges à régime élevé.

Par conséquent, les générateurs électrochimiques, selon l'invention, utilisant notamment un tel matériau, présentent une durée de vie
30 améliorée par rapport aux systèmes lithium-ion classiques. De plus, en l'absence de risque de

formation de dendrites, il est possible d'utiliser un séparateur plus fin et moins onéreux que les séparateurs utilisés classiquement.

Par ailleurs, l'utilisation d'un matériau
5 actif négatif moins réducteur que le lithium métal de l'art antérieur conduit à améliorer la sécurité intrinsèque de par la réactivité moindre dudit matériau.

Le matériau actif négatif peut être
10 également choisi dans un groupe constitué par le carbone pyrolitique, le coke, un alliage métallique contenant du lithium, un chalcogénure ou un halogénure de métal, à la condition que ces matériaux remplissent les exigences de l'invention.

15

De préférence, le matériau actif positif de chaque électrode bipolaire, selon l'invention est choisi dans un groupe de transition constitué par les phosphates et les orthosilicates de métaux de
20 transition, le carbone, les oxydes de métaux de transition substitués ou non et les mélanges de ceux-ci.

On précise que selon l'invention, on entend par « métal de transition » un métal ayant une sous-
25 couche d incomplètement remplie à l'état d'atome neutre ou dans l'un de leurs états d'oxydation usuel. Ces éléments se substituent en trois séries de transition :

- la première série de transition allant du scandium au zinc ;
- 30 - la deuxième série de transition allant de l'yttrium au cadmium ;

- la troisième série de transition allant du hafnium au mercure.

Par extension, on peut ranger dans les métaux de transition les éléments possédant une sous-couche f incomplète (dits éléments de transition profonde), ces métaux correspondant à la famille des lanthanides et des actinides.

A titre d'exemple de phosphates utilisables, on peut citer les phosphates de fer, tels que $\text{LiFe}_{x_1}\text{Mn}_{1-x_1}\text{PO}_4$ avec $0 \leq x_1 \leq 1$, les phosphates de cobalt tels que LiCoPO_4 et les mélanges de ceux-ci. Ces matériaux présentent une structure de type olivine.

A titre d'exemple d'oxydes de métaux de transition, on peut citer $\text{LiM}_{x_2}\text{M}'_{x_3}\text{Mn}_{2-x_2-x_3}\text{O}_4$ avec $0 \leq x_2 \leq 0,33$, $0 \leq x_3 \leq 0,5$, M désignant Li ou Mg et M' désignant un métal de transition choisi dans le groupe constitué par Ni, Co, Fe, Cr, $\text{LiCo}_{x_4}\text{Ni}_{1-x_4}\text{O}$ avec $0 \leq x_4 \leq 1$, $\text{LiAl}_{x_5}\text{Ni}_{1-x_5}\text{O}_2$ avec $0 \leq x_5 \leq 0,25$ et des mélanges de ceux-ci. Les matériaux de formule $\text{LiM}_{x_2}\text{M}'_{x_3}\text{Mn}_{2-x_2-x_3}\text{O}_4$ présentent une structure de type spinelle.

De préférence, selon l'invention, le matériau actif positif est en un oxyde de métal de transition de formule $\text{Li}_{1+\epsilon}\text{Mn}_{2-\epsilon}\text{O}_4$ avec $0 \leq \epsilon \leq 0,33$.

Ainsi, lorsque ce matériau est couplé à un matériau actif négatif tel que $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, le générateur électrochimique, selon l'invention, permet de délivrer entre deux électrodes de signes opposés une tension de l'ordre de 2,5 V, ce qui permet notamment d'utiliser des électrolytes moins coûteux présentant une fenêtre de stabilité réduite à 2,5 V, au lieu de 4V pour les batteries lithium-ion classiques.

Selon l'invention, le matériau actif positif de chaque électrode bipolaire peut être un matériau actif par adsorption, de préférence, un carbone activé.

5

Les séparateurs, qui assurent la conduction ionique entre deux électrodes de signes opposés d'un générateur selon l'invention, et étant disposés notamment de part et d'autre de chaque électrode bipolaire peuvent être de divers types.

Selon une première variante, les séparateurs peuvent être constitués d'un élément poreux contenant un électrolyte liquide conducteur d'ions lithium.

15 L'électrolyte liquide comporte par exemple un solvant ou mélange de solvants du type carbonate, tels que le carbonate d'éthylène, le carbonate de propylène, le diméthyl carbonate ou le diéthyl carbonate, un solvant ou mélange de solvants du type
20 éther, tel que le diméthoxyéthane, le dioxolane, le dioxane, dans lequel est dissous un sel de lithium.

A titre d'exemples, le sel de lithium peut être choisi dans le groupe constitué par LiPF_6 , LiClO_4 , LiBF_4 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)$.

25 Selon une seconde variante, les séparateurs peuvent être un électrolyte polymérique comprenant un sel de lithium..

A titre d'exemple, le polymère peut comprendre du poly(acrylonitrile), du poly(oxyde
30 d'éthylène), du poly(fluorure de vinylidène), un copolymère de fluorure de vinylidène-

hexafluoropropylène ou un autre polymère rendu conducteur ionique par gélification en présence d'un électrolyte liquide. Le sel de lithium peut répondre à la même définition que celle donnée précédemment.

5 Selon une troisième variante, les séparateurs peuvent être constitués d'un matériau inorganique conducteur d'ions lithium choisi dans le groupe constitué par les phosphates et les borates de lithium.

10 De préférence, le matériau inorganique conducteur d'ions lithium est $\text{Li}_3\text{PO}_2,5\text{N}_{0,3}$.

 Selon une quatrième variante, les séparateurs comprennent un sel fondu de lithium.

 Selon une cinquième variante, les
15 séparateurs peuvent être constitués d'un liquide ionique comprenant un sel de lithium dissous, tel que les sels déjà cités précédemment. De plus, le liquide ionique peut être choisi, de préférence, dans le groupe constitué par les sels d'imidazolium, les sels de
20 dialkylimidazolium, les sels d'alkylpyridinium, les sels de dialkylpyridinium, les sels de chloroaluminate, les sels d'alkylchloroaluminate.

 Enfin, selon un mode particulièrement avantageux de l'invention, le générateur
25 électrochimique se caractérise par le fait que tous les substrats conducteurs électriques (à savoir les substrats des électrodes périphériques et le premier et deuxième substrat de chaque électrode bipolaire) sont en aluminium et en ce que tous les matériaux actifs
30 négatifs dudit générateur sont constitués du même matériau et tous les matériaux actifs positifs dudit

générateur sont constitués du même matériau. Ainsi, on peut accéder à un générateur, dont les substrats conducteurs des électrodes bipolaires et des électrodes périphériques sont tous en aluminium avec des matériaux
5 actifs négatifs compatibles avec ledit aluminium, ce qui permet d'améliorer de manière non négligeable les performances du générateur par rapport à des générateurs comportant des substrats en cuivre.

Selon l'invention, le générateur au lithium
10 peut comprendre également un joint disposé entre les électrodes.

Ce joint peut être, par exemple, à base de polyoléfines, telles que le polyéthylène, le polypropylène ou à base de polytétrafluoroéthylène.

15

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture de l'exemple qui suit, donné bien entendu à titre illustratif et non limitatif, en référence au dessin
20 annexé.

BREVE DESCRIPTION DES DESSINS.

La figure 1 représente une architecture de batterie au lithium selon le brevet américain US 5,595,839.

25

La figure 2 représente une architecture de générateur électrochimique au lithium selon un mode particulier de réalisation de l'invention.

La figure 3A représente la variation de tension U (en V) aux bornes d'un générateur électrochimique réalisé selon l'exemple explicité ci-dessous, en fonction de la capacité du générateur
30

électrochimique notée C_{Acc} (en mAh) ou de la capacité spécifique de $Li_{1.04}Mn_{1.96}O_4$ notée $C_{Li_{1.04}Mn_{1.96}O_4}$ (en mAh/g) au cours de cycles de charge/décharge à courant constant de $\pm 0,31$ mA réalisés à régime C/4, le régime C/4 correspondant à une charge ou une décharge complète en 4 heures.

La figure 3B représente l'évolution de la capacité spécifique de $Li_{1.04}Mn_{1.96}O_4$, notée $C_{Li_{1.04}Mn_{1.96}O_4}$ (en mAh/g) en fonction du nombre de cycles charge/décharge $n_{c/d}$ à régime C/4.

La figure 4A représente la variation de tension U (en V) aux bornes d'un générateur électrochimique réalisé selon l'exemple explicité ci-dessous, en fonction de la capacité du générateur électrochimique notée C_{Acc} (en mAh) ou de la capacité spécifique de $Li_{1.04}Mn_{1.96}O_4$ notée $C_{Li_{1.04}Mn_{1.96}O_4}$ (en mAh/g) au cours de cycles de charge/décharge réalisés à des régimes différents (C/4, C, 2C, 4C, 8C), le courant appliqué pour lesdits régimes étant respectivement de 0,31 mA, 1,24 mA, 2,48 mA, 4,96 mA, 9,92 mA.

La figure 4B représente l'évolution de la capacité spécifique de $Li_{1.04}Mn_{1.96}O_4$ notée $C_{Li_{1.04}Mn_{1.96}O_4}$ (en mAh/g) en fonction du nombre de cycles charge/décharge $n_{c/d}$, à courant constant à différents régimes (C/4, C, 2C, 4C, 8C).

DESCRIPTION DETAILLEE D'UN MODE DE REALISATION DE L'INVENTION.

EXEMPLE1) Réalisation de l'électrode positive.

Une électrode positive de composition en
masse suivante :

- 85,5 % $\text{Li}_{1.04}\text{Mn}_{1.96}\text{O}_4$ de chez ERACHEM Europe ;
- 8,5 % de noir de carbone super P de chez ERACHEM Europe ;
- 6,0 % de polyfluorure de vinylidène (PVDF) Solef 6020 de chez SOLVAY ;

est réalisée selon le protocole suivant :

- pesée des poudres oxyde de manganèse, noir de carbone séparément ;
- préparation d'une solution de N-méthyl-pyrrolidone (NMP) à 12 % en masse de PVDF ;
- introduction dans un mélangeur du PVDF dissous dans la NMP, puis ajout de NMP pour diluer ;
- ajout progressif des poudres tout en poursuivant le mélange ;
- après obtention d'un mélange homogène, enduction avec ce mélange, d'un feuillard en aluminium de 20 micromètres, à l'aide d'une racle micrométrique ;
- séchage de l'électrode ainsi obtenue dans une étuve à 80 °C, initialement 1 heure sous pression atmosphérique puis 2 heures sous vide.

2) Réalisation de l'électrode négative.

Une électrode négative de composition en masse suivante:

- 85,7 % de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ obtenu par chauffage à 900 °C pendant 15 heures sous air d'un mélange de poudres en proportions 5TiO_2 , 2LiCO_3 ;
- 8,3 % de noir de carbone super P de chez ERACHEM Europe ;
- 6,0 % de PVDF Solef 6020 de chez SOLVAY ;

est réalisée selon le protocole suivant :

- 10 - pesée des poudres oxyde de titane, noir de carbone séparément ;
- préparation d'une solution de NMP (N-méthylpyrrolidone) à 12 % en masse de PVDF ;
- introduction dans un mélangeur du PVDF dissous dans la NMP, puis ajout de NMP pour diluer ;
- 15 - ajout progressif des poudres tout en poursuivant le mélange ;
- après obtention d'un mélange homogène, enduction sur un feuillard aluminium de 20 μm d'épaisseur, à l'aide d'une racle micrométrique ;
- 20 - séchage de l'électrode dans une étuve à 80 °C, initialement 1 heure sous pression atmosphérique puis 2 heures sous vide.

25 3) Réalisation de l'électrode bipolaire.

L'électrode bipolaire est réalisée en appliquant le protocole de réalisation de l'électrode négative sur l'autre face d'une électrode positive

30 réalisée selon le paragraphe 1.

4) Réalisation du générateur électrochimique bipolaire.

Après découpe au format choisi, les électrodes sont comprimées séparément à 2 t/cm² à
5 température ambiante.

L'empilement représenté sur la figure 2 est réalisé en deux étapes. Une première étape en atmosphère non contrôlée consiste, au moyen de deux joints polyéthylène en «U», à réaliser l'étanchéité du
10 générateur électrochimique parallélépipédique sur trois côtés par compression à chaud. La seconde étape, réalisée en atmosphère anhydre consiste à activer le générateur électrochimique par ajout d'électrolyte sur le quatrième côté puis à refermer l'accumulateur sur ce
15 dernier côté au moyen de deux autres joints polyéthylène.

A l'issue de ce procédé de fabrication, on obtient, conformément à la figure 2 un générateur
20 électrochimique comportant une électrode positive périphérique comprenant un substrat conducteur en aluminium 13 et une couche active positive 14 à base de $\text{Li}_{1,04}\text{Mn}_{1,96}\text{O}_4$ et une électrode négative périphérique comprenant un substrat conducteur en aluminium 21 et
25 une couche active négative 20 à base de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ encadrant une électrode bipolaire comprenant une couche active positive 18 et une couche active négative 19 de part et d'autre d'un substrat commun conducteur en aluminium 17 (correspondant auxdits premier et deuxième
30 substrats dans le cas où ceux-ci ne forment qu'une seule pièce). Selon ce mode de réalisation, le substrat

17 forme une seule pièce et ne résulte pas de deux substrats accolés.

Les électrodes périphériques sont séparées de l'électrode bipolaire par deux séparateurs 15,19.

5 L'étanchéité de l'ensemble est assurée par un joint 22 pouvant être constitué de plusieurs éléments.

Des tests visant à mettre en évidence, notamment la stabilité de l'accumulateur obtenu, selon l'invention ont été effectués. Les résultats sont
10 regroupés sur les figures 3A et suivantes.

Ainsi, on peut constater sur la figure 3A, que les courbes de charge-décharge se superposent, ce qui dénote une stabilité de l'accumulateur au cours des
15 différents cycles. Cette constatation est confirmée par la figure 3B, qui montre que la capacité spécifique de $\text{Li}_{1,04}\text{Mn}_{1,96}\text{O}_4$ évolue très faiblement lorsque le nombre de cycles augmente.

Sur les figures 4A et 4B, on constate que
20 l'on récupère plus de 70 % de la capacité nominale du générateur électrochimique en régime 4C et environ 50% en régime 8C.

REVENDICATIONS

1. Générateur électrochimique au lithium
comprenant :
- 5 - une électrode périphérique positive
comprenant un substrat conducteur électrique (13)
auquel adhère une couche active positive (14) incluant
un matériau actif positif ;
- une électrode périphérique négative
10 comprenant un substrat conducteur électrique (20)
auquel adhère une couche active négative (21) incluant
un matériau actif négatif ;
- au moins une électrode bipolaire
comprenant une couche active positive (18) incluant un
15 matériau actif positif adhérent à un premier substrat
conducteur électrique, et comprenant une couche active
négative (16) incluant un matériau actif négatif
adhérent à un deuxième substrat conducteur électrique,
lesdits premier et deuxième substrats étant accolés ;
- 20 - deux séparateurs (15, 19) conducteurs
d'ions lithium et isolant électrique encadrant chaque
électrode bipolaire,
ledit générateur étant caractérisé en ce que lesdits
premier et deuxième substrats conducteurs électriques
25 de la, au moins une, électrode bipolaire sont
constitués de matériaux identiques ou différents
choisis parmi l'aluminium et ses alliages et en ce que
le matériau actif négatif de la couche active négative
(16) de la, au moins une, électrode bipolaire est un
30 matériau non susceptible de former un alliage

aluminium-lithium avec le matériau dudit deuxième substrat conducteur électrique.

2. Générateur électrochimique selon la
5 revendication 1, caractérisé en ce que lesdits premier substrat conducteur électrique et deuxième substrat conducteur électrique de la, au moins une, électrode bipolaire forment un seul substrat (17).

10 3. Générateur électrochimique au lithium selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le matériau actif négatif de la, au moins une, électrode bipolaire présente un potentiel d'intercalation du lithium dans ledit matériau
15 supérieur au potentiel de formation de l'alliage aluminium-lithium.

4. Générateur électrochimique au lithium, selon la revendication 3, caractérisé en ce que le
20 potentiel d'intercalation du lithium dans le matériau actif négatif de la, au moins une, électrode bipolaire est supérieur à 0,25 V.

5. Générateur électrochimique au lithium,
25 selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le substrat conducteur électrique de l'une au moins des électrodes périphériques est constitué d'un matériau choisi dans le groupe constitué par l'aluminium et les alliages d'aluminium.

6. Générateur électrochimique au lithium selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le matériau actif négatif de la, au moins une, électrode bipolaire est $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

5

7. Générateur électrochimique au lithium, selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le matériau actif positif de la, au moins une, électrode bipolaire est choisi dans un
10 groupe constitué par les phosphates et les orthosilicates de métaux de transition, le carbone, les oxydes de métaux de transition substitués ou non et les mélanges de ceux-ci.

15

8. Générateur électrochimique au lithium, selon la revendication 7, caractérisé en ce que le phosphate de métal de transition est choisi dans le groupe constitué par $\text{LiFe}_{x_1}\text{Mn}_{1-x_1}\text{PO}_4$ avec $0 \leq x_1 \leq 1$ et de LiCoPO_4 et les mélanges de ceux-ci.

20

9. Générateur électrochimique au lithium, selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'oxyde de métal de transition est choisi dans le groupe constitué par $\text{LiM}_{x_2}\text{M}'_{x_3}\text{Mn}_{2-x_2-x_3}\text{O}_4$ avec $0 \leq x_2 \leq 0,33$, $0 \leq x_3 \leq 0,5$,
25 M désignant Li ou Mg et M' désignant un métal de transition choisi dans le groupe constitué par Ni, Co, Fe, Cr, de $\text{LiCo}_{x_4}\text{Ni}_{1-x_4}\text{O}_2$ avec $0 \leq x_4 \leq 1$, de $\text{LiAl}_{x_5}\text{Ni}_{1-x_5}\text{O}_2$ avec $0 \leq x_5 \leq 0,25$ et des mélanges de ceux-ci.

10. Générateur électrochimique au lithium, selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'oxyde de métal de transition est $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2-x\text{O}_4$ avec $0 \leq x \leq 0,33$.

5 11. Générateur électrochimique au lithium, selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le matériau actif positif de la, au moins une, électrode bipolaire est un matériau actif par adsorption.

10

12. Générateur électrochimique au lithium selon la revendication 11, caractérisé en ce que le matériau actif positif est un carbone activé.

15 13. Générateur électrochimique au lithium, selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que les séparateurs (15, 19) sont constitués d'un élément poreux contenant un électrolyte liquide conducteur d'ions lithium.

20

14. Générateur électrochimique au lithium, selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que les séparateurs (15, 19) sont constitués d'un électrolyte polymérique comprenant un
25 sel de lithium.

15. Générateur électrochimique au lithium, selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que les séparateurs (15, 19) sont
30 constitués d'un matériau inorganique conducteur d'ions

lithium choisi dans le groupe constitué par les phosphates et les borates de lithium.

16. Générateur électrochimique selon la
5 revendication 15, caractérisé en ce que le matériau inorganique conducteur d'ions lithium est $\text{Li}_3\text{PO}_2,5\text{N}_{0,3}$.

17. Générateur électrochimique selon l'une
10 quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que les séparateurs (15, 19) comprennent un sel fondu de lithium.

18. Générateur électrochimique selon l'une
15 quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que les séparateurs (15, 19) sont constitués d'un liquide ionique comprenant un sel de lithium dissous.

19. Générateur électrochimique au lithium
20 selon la revendication 18, caractérisé en ce que le liquide ionique est choisi dans le groupe constitué par les sels d'imidazolium, les sels de dialkylimidazolium, les sels d'alkylpyridinium, les sels de dialkylpyridinium, les sels de chloroaluminate, les sels d'alkylchloroaluminate.

25

20. Générateur électrochimique selon l'une
quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que tous les substrats conducteurs électriques (13, 17, 21) sont en aluminium et en ce que tous les
30 matériaux actifs négatifs dudit générateur sont constitués du même matériau et tous les matériaux

actifs positifs dudit générateur sont constitués du même matériau.

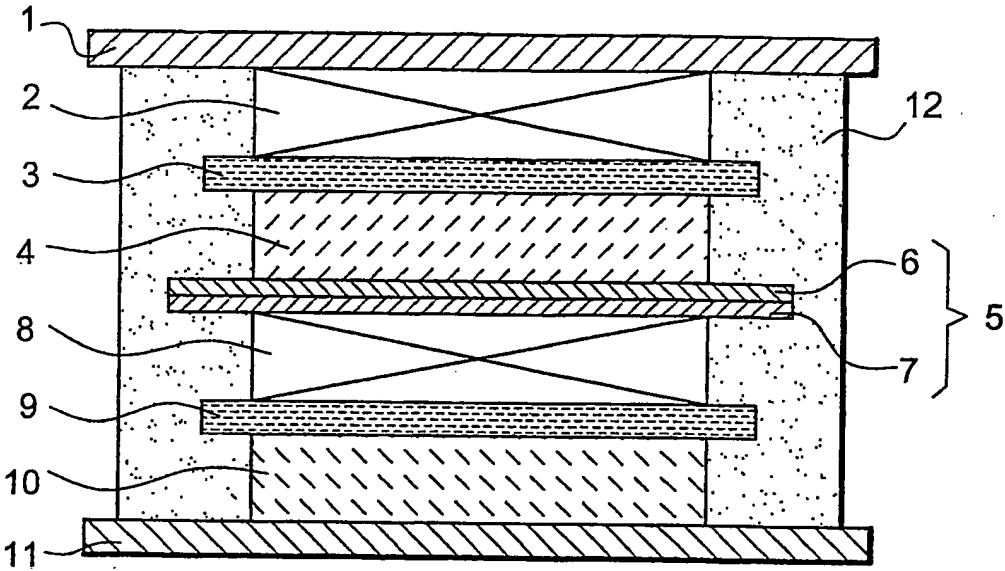


FIG. 1

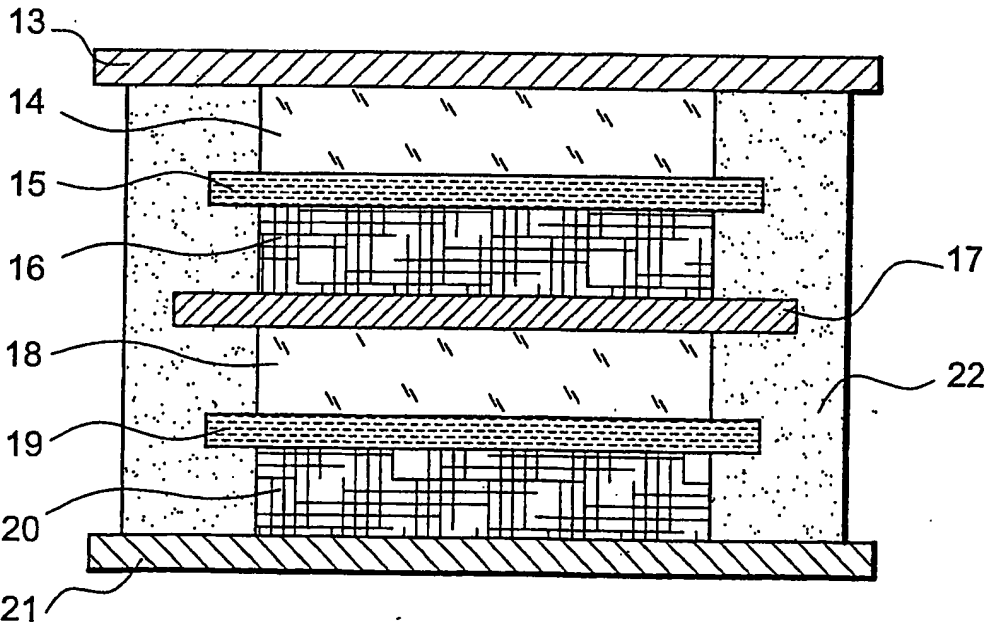


FIG. 2

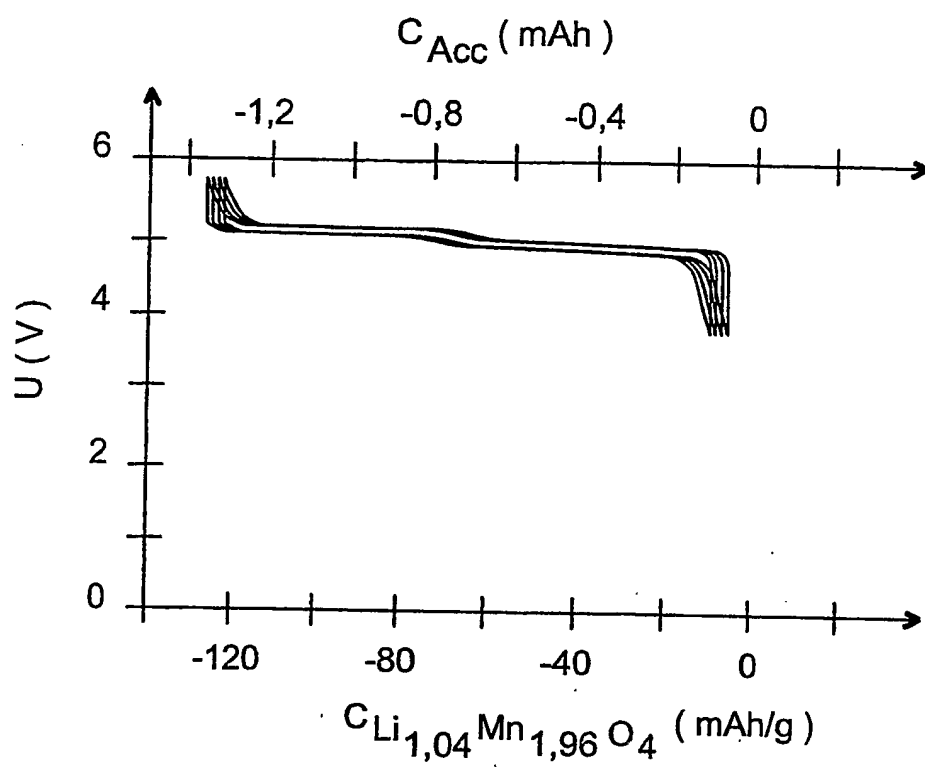


FIG. 3A

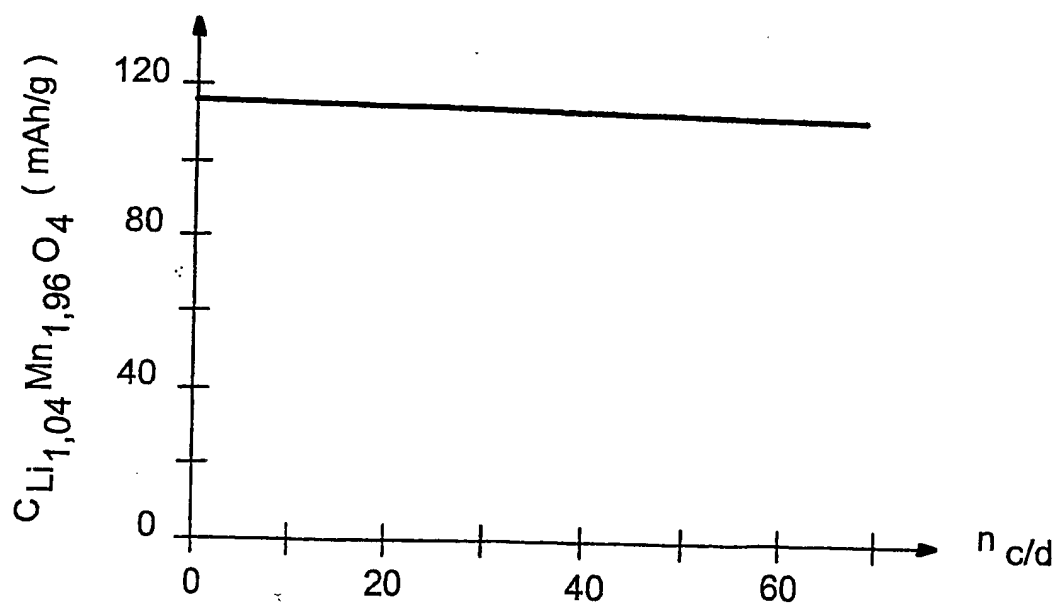


FIG. 3B

3 / 3

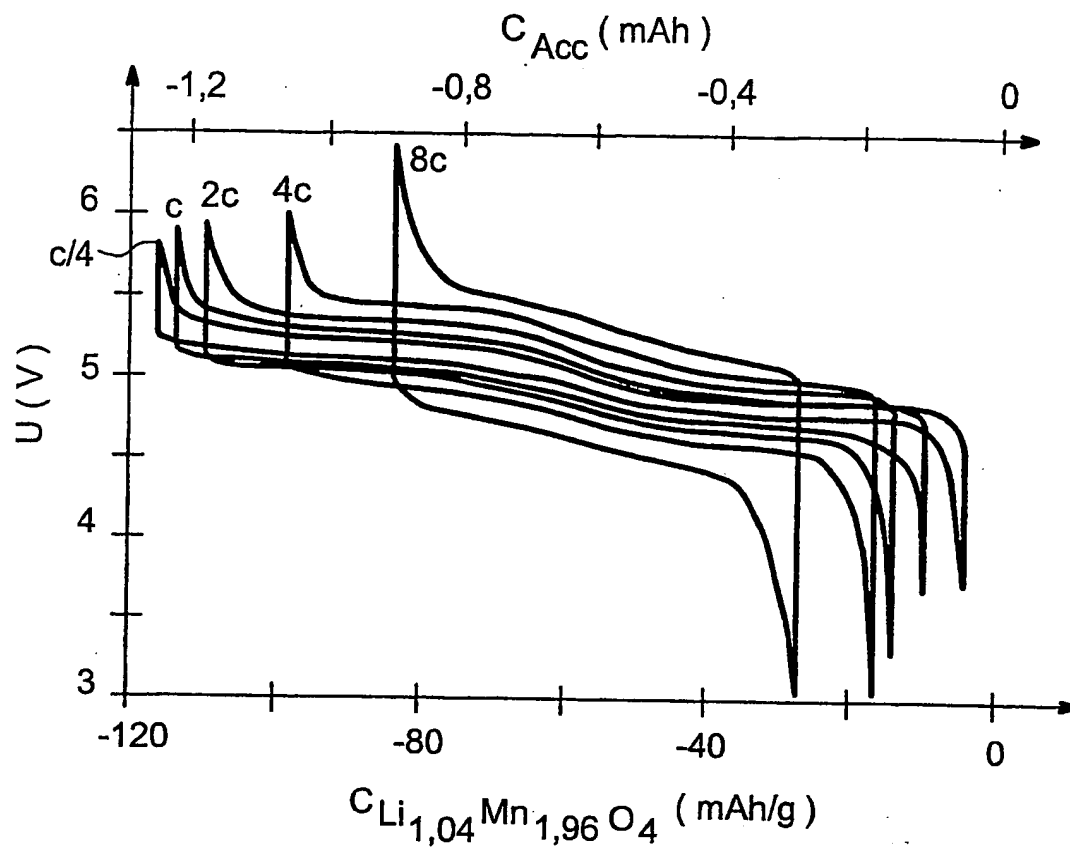


FIG. 4A

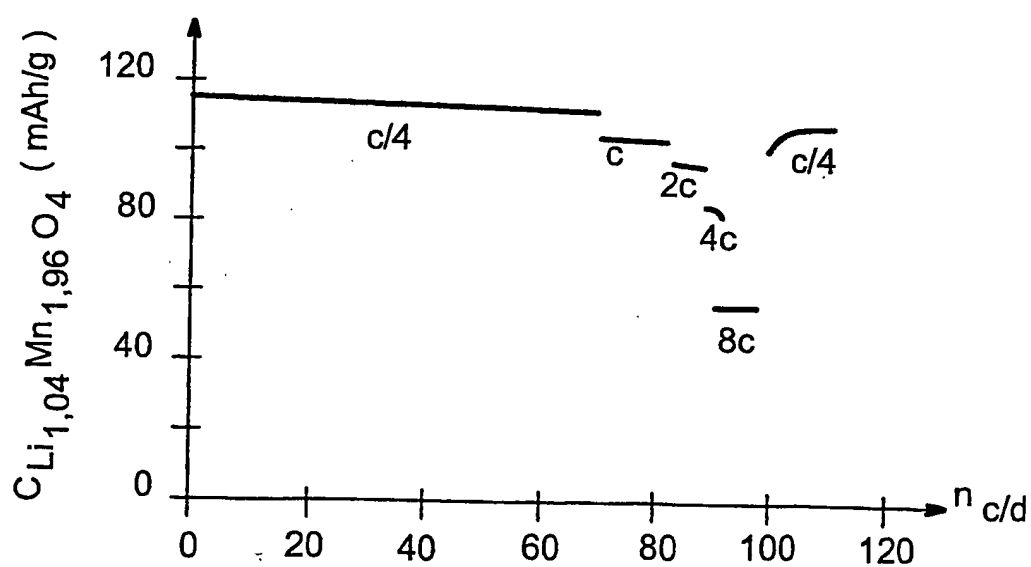


FIG. 4B

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)